

aThis Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

B42

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

① Anmeldenummer: 85200214.8

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 03 B 37/012**  
**C 03 B 19/04, C 03 B 19/06**

② Anmeldetag: 20.02.85

③ Priorität: 21.02.84 DE 3406148

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 04.09.85 Patentblatt 85/38

⑥ Benannte Vertragsstaaten:  
 DE FR GB IT NL

⑦ Anmelder: Philips Patentverwaltung GmbH  
 Billstrasse 80  
 D-2000 Hamburg 28(DE)

⑧ Benannte Vertragsstaaten:  
 DE

⑦1 Anmelder: N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken  
 Groenewoudseweg 1  
 NL-5621 BA Eindhoven(NL)

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:  
 FR GB IT NL

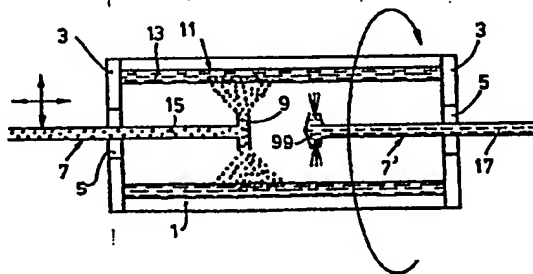
⑦2 Erfinder: Lydtin, Hans, Dr.  
 Am Göpelschacht 9  
 D-5190 Stolberg(DE)

⑦3 Erfinder: Clasen, Rolf, Dr. rer. nat.  
 Schlossparkstrasse 36  
 D-5100 Aachen(DE)

⑦4 Vertreter: Nehmzow-David, Fritz-Maria et al,  
 Philips Patentverwaltung GmbH Billstrasse 80 Postfach  
 10 51 49  
 D-2000 Hamburg 28(DE)

④ Verfahren zur Herstellung von rohrförmigen Körpern und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

⑦ Verfahren zur Herstellung von rohrförmigen Körpern, bei welchem ein Gemisch aus dem Werkstoff des auszubildenden Körpers in Pulverform (feste Phase) und einem Bindemittel in flüssiger Phase in eine Hohlform mit einer der Geometrie des auszubildenden Körpers entsprechenden Geometrie eingebracht wird, derart, daß die Hohlform um ihre Längsachse gedreht wird, wobei sich das Pulver-Bindemittel-Gemisch an der Innenwand der Hohlform ablagert und überschüssiges Bindemittel entfernt wird, wonach der entstandene Grünkörper weiterbearbeitet wird, wobei die feste Phase und die flüssige Phase getrennt voneinander in die Hohlform eingebracht werden.



EP 0 153 785 A2

Verfahren zur Herstellung von rohrförmigen Körpern und  
Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von rohrförmigen Körpern, bei welchem ein Gemisch aus dem Werkstoff des auszubildenden Körpers in Pulverform (feste Phase) mit einem Bindemittel in flüssiger Phase in eine  
5 Hohlform mit einer der Geometrie des auszubildenden Körpers entsprechenden Geometrie eingebracht wird, derart, daß die Hohlform um ihre Längsachse gedreht wird, wobei sich das Pulver-Bindemittel-Gemisch an der Innenwandung der Hohlform ablagert und überschüssiges Bindemittel ent-  
10 fernt wird, wonach der entstandene Grünkörper weiterbearbeitet wird.

Die Erfindung betrifft weiter eine Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens.

15 Ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art ist bekannt aus GB-PS 682 580. Dieses bekannte Verfahren dient dazu, poröse Glasrohre, z.B. als Filter für Laborzwecke, herzustellen, wobei es auf eine möglichst gleichmäßige Poren-  
20 verteilung und Porengröße zwischen den angeschmolzenen Glaspartikeln ankommt und die Poren untereinander in Verbindung stehen müssen.

Zu diesem Zweck werden Suspensionen von Glaspulver möglichst einheitlicher Korngröße in einem, ein Absetzen der  
25 Feststoffpartikel verhindernden Bindemittel, z.B. einer wässrigen Glyzerinlösung, unter Zusatz von Benetzungsmitteln und Mitteln, die ein Aufschäumen der Suspension verhindern, ständig gerührt, um die Feststoffpartikel innerhalb der Suspension in einem gewünschten, der späteren Porosität entsprechenden, Verteilungszustand zu halten, bevor sie in die Zentrifuge eingebracht werden und dort auf der Innenwand einen lockeren Verbund abgeschiede-  
30 ner Feststoffpartikel bilden.

Ein solches Verfahren ist nicht geeignet, wenn auf einer Zentrifugeninnenwand Feststoffpartikel abgeschieden werden sollen, die in möglichst dichter Feststoffpackung vorliegen müssen.

5

Ein Verfahren zur Herstellung von Glaskörpern, die als sogenannte Preform für die Herstellung von optischen Fasern verwendet werden sollen, das ebenfalls mit der zentrifugalen Abscheidung von Glaspartikeln, jedoch nicht in einer Suspension, sondern trocken, auf der Innenwand einer Zentrifuge arbeitet, ist aus DE-PS 32 40 355 bekannt. Hier werden die Feststoffpartikel trocken als Schüttkörper während der Schüttung durch Rotationsfliehkraft an der Innenfläche eines Stützkörpers gehalten. Der Schüttkörper muß  
10 anschließend an seinem Umfang formstabilisiert werden mittels Erhitzen und/oder durch Auftragen von erhärtenden Klebern. Der formstabilisierte Schüttkörper muß dann anschließend zu einem feinporigen Festkörper verpreßt werden, da die durch die Schüttung erreichte Dichte der Feststoffpartikel für die Anforderungen, die an eine Preform  
20 für optische Fasern gestellt werden müssen, nicht ausreicht. Mit diesem bekannten Verfahren sind die Nachteile verbunden, daß erstens eine Formstabilisierung der Schüttkörper vorgenommen werden muß, daß aber auch die für eine Preform für optische Fasern erforderliche Dichte der Festkörperpackung durch einen anschließenden Preßprozeß erst noch hergestellt werden muß. Der anschließende Preßprozeß zur Bildung eines feinporigen Festkörpers hat außer, daß er einen zusätzlichen Prozeßschritt darstellt, noch den  
25 Nachteil, daß eine durch die Schüttung von Körnern unterschiedlicher Stoffe zunächst hergestellte definierte inhomogene Brechungsindexverteilung beeinträchtigt werden könnte.

Dadurch, daß die Pulver trocken zentrifugiert werden,  
35 können auch Probleme hinsichtlich der Homogenität des abgeschiedenen Materials auftreten; aufgrund elektrostatischer Aufladungen wird eine gleichmäßige Sedimentation und

der Zusammenhalt der Formkörper erschwert. Ein weiterer Nachteil ist, daß der Schüttkörper ein örtlich unterschiedliches Schwindungsverhalten aufweisen kann; dies führt leicht zu Delamination einzelner Schichten.

5

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das eingangs genannte Verfahren derart zu verbessern, daß rohrförmige Körper hergestellt werden können, die eine sehr hohe Packungsdichte der Feststoffpartikel in der abgeschiedenen Schicht aufweisen, mit dem Schichten von Feststoffpartikeln unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung definiert und in hoher Packungsdichte abgeschieden werden können, ohne daß die definierte Anordnung chemisch unterschiedlicher Feststoffpartikelschichten durch nachfolgende Bearbeitungsschritte des Grünkörpers gestört wird und das es ermöglicht, insbesondere  $\text{SiO}_2$ -Rohre hoher Dichte, Homogenität und Reinheit herzustellen, die gerade noch eine so geringe Porosität aufweisen, daß eine nachfolgende Reinigung unter Einfluß von Gasen gut durchführbar ist und eine Sinterung zu Quarzglasrohren insbesondere einer für die Herstellung von optischen Wellenleitern erforderlichen Qualität ermöglicht wird.

25 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die feste Phase und die flüssige Phase getrennt voneinander in die Hohlform eingebracht werden.

Nach einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung werden das Bindemittel und die feste Phase nacheinander über Dosiervorrichtungen in die Hohlform eingebracht, wobei zunächst die flüssige Phase auf der Innenwandung der Hohlform abgeschieden wird.

Hiermit ist der Vorteil verbunden, daß zunächst Bindemittel in Form eines Flüssigkeitsfilmes auf der Innenwandung der Hohlform abgeschieden werden kann.

35

Das Bindemittel kann Flüssigkeiten unterschiedlicher Art umfassen. Für diesen Zweck kann jede indifferente Flüssigkeit benutzt werden, z.B. Wasser, organische Flüssigkeiten, gegebenenfalls unter Zusatz von Dispergierstoffen, 5 Stabilisierungsstoffen oder dergleichen, die dem Fachmann wohl bekannt sind.

Anschließend kann die pulverförmige feste Phase auf der Bindemittelschicht abgeschieden werden. Durch Zentrifugalkräfte werden die Feststoffpartikel auf den Flüssigkeitsfilm 10 getrieben, wo eine Benetzung erfolgen kann und die feinen Teilchen mit Dispergiermittel überzogen und vor einer frühzeitigen Koagulation bewahrt werden. Im Flüssigkeitsfilm driften die Feststoffpartikel nun getrennt voneinander 15 zur Innenwandung der Hohlform, wo sie mit großer Packungsdichte (50 bis 90% der theoretisch möglichen Packungsdichte) abgelagert werden. Die Zwischenräume bleiben mit der flüssigen Phase, die ein Dispergiermittel und ein Bindemittel enthalten kann, ausgefüllt. Um eine 20 gleichmäßige Ablagerung der Feststoffpartikel längs der Achse der Hohlform zu erleichtern, kann die Pulvereingabe kontinuierlich in axialer Richtung verschiebbar vorgenommen werden. Um eine möglichst schnelle Abscheidung zu erreichen, kann die Zugabe der flüssigen Phase ebenfalls 25 kontinuierlich über getrennte Zuführungen vorgenommen und gerade so bemessen werden, daß die abgeschiedene Feststoffpartikelschicht stets nur mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm bedeckt ist. Die Vorteile sind hierbei, daß die Prozeßdauer gegenüber einer einmaligen Zugabe der benötigten 30 Menge an flüssiger Phase erheblich vermindert werden kann, da die Abscheidungszeit proportional zur Viskosität der flüssigen Phase und der Filmdicke ist. Eine Separation von Feststoffpartikeln unterschiedlicher Dichte und Abmessungen wird durch diese Maßnahme minimiert. Die innen 35 zu beschichtende Hohlform kann sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Position um ihre Längsachse drehbar sein.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung werden das Bindemittel und die feste Phase gleichzeitig über die Dosiervorrichtungen in die Hohlform eingebracht, wobei überschüssige flüssige Phase während des

5 Prozesses abgesaugt wird.

Hiermit ist der Vorteil verbunden, daß jeweils nur ein sehr dünner Flüssigkeitsfilm (1mm, vorzugsweise 10 bis 100µm) über bereits abgeschiedenen Feststoffpartikeln steht, was die Sedimentationszeit der Feststoffpartikel verkürzt und damit eine Entmischung von Feststoffpartikeln unterschiedlicher Größe während der Sedimentationszeit vermindert. Nach diesem Verfahren lassen sich alle irgendwie strukturierten Rohre (Vorformen für Singlemoden- und Gradientenfasern) herstellen.

15

In diesem Zusammenhang ist von Bedeutung, daß Grünkörper, die anschließend zu transparentem Glas gesintert werden sollen, eine sehr gleichmäßige Kornverteilung in axialer und radialer Richtung aufweisen müssen. Nur so lassen sich Schrumpfungsrisse beim Trocknen dieser aus submikroskopischen Teilchen bestehenden Grünkörper vermindern. Da fertig im Handel erhältliche bekannte Feststoffpartikel-Ausgangsmaterialien, die für die Herstellung von optischen Wellenleitern verwendet werden, breite Kornverteilungen aufzuweisen pflegen (z.B. Korndurchmesser von 5 bis 20 500 nm), ist es notwendig, zunächst eine Klassierung der Ausgangspulver vorzunehmen. Eine solche Klassierung kann beispielsweise so erfolgen, daß 1200 g eines im Handel erhältlichen Ausgangsmaterials für die Herstellung von 25 optischen Wellenleitern (hochdisperses SiO<sub>2</sub>-Pulver) in 30 2000 cm<sup>3</sup> wässriger konzentrierter Ammoniaklösung verrührt und 30 Minuten lang unter Ultraschalleinwirkung dispergiert werden. Eine solche Suspension wird in einer großen Laborzentrifuge 30 min bei  $2,2 \times 10^4$  g zentrifugiert, die 35 klare Lösung abgegossen und die sedimentierten Körper eine Stunde bei 120°C getrocknet. Anschließend erfolgt die

Klassierung in feines, mittleres und grobes Pulver, dadurch, daß der Sedimentkörper entsprechend den abgeschiedenen Kornfraktionen in drei Teile aufgeteilt wird.

Jedes Drittel des ursprünglichen Sedimentkörpers kann

- 5 jetzt allein als Ausgangsmaterial zur Herstellung eines Grünkörpers nach dem Verfahren gemäß der Erfindung erfolgreich eingesetzt werden.

- 10 Nach einer vorteilhaften Weiterbildung des Verfahrens nach der Erfindung wird auf die Innenwandung der Hohlform vor Anbringen von Pulver und Bindemittel ein Gleitfilm zur besseren Entformbarkeit des Grünkörpers aufgebracht. Der Gleitfilm kann vorzugsweise aus hochmolekularen Kohlenwasserstoffen, z.B. Paraffin bestehen. Beispielsweise wird  
15 ein Paraffin mit einem Schmelzpunkt von 46 bis 50°C eingesetzt; der auf der Innenwandung der Hohlform sedimentierte Grünkörper kann dann durch leichtes Erwärmen der Hohlform mit z.B. einem Heißluftgebläse oder z.B. durch Eintauchen in heißes Wasser sehr leicht entformt werden.

20

- Nach vorteilhaften Weiterbildungen der Erfindung werden als Bindemittel ein- oder mehrphasige Flüssigkeits-Binder-Gemische eingesetzt, wobei als Bindemittel vorzugsweise anorganisch/organische Lösungen, organische Substanzen  
25 oder auch eine hydrophobe Flüssigkeit eingesetzt wird.

- Eine hydrophobe Flüssigkeit ist beispielsweise ein bei Raumtemperatur flüssiges Paraffin. Wider Erwarten findet auch hier ein Feststoffpartikeltransport im Bindemittel  
30 statt. Es wird vermutet, daß die auf der Oberfläche von z.B. SiO<sub>2</sub>-Feststoffpartikeln adsorbierten OH-Gruppen hier eine Rolle spielen, daß z.B. eine ausreichende Stabilität der Feststoffpartikel untereinander durch Brückenbildung erreicht wird.

35



Nach der Sedimentation der Feststoffpartikel kann eine Entformung leicht durch Erwärmen der Hohlform auf etwa 100 bis 150°C erreicht werden.

5 Praktisch für einen industriellen Fertigungsprozeß sind nach einer vorteilhaften Weiterbildung des Verfahrens gemäß der Erfindung als Bindemittel UV-härtende Polymere, die bei Raumtemperatur dünnflüssig sind.

10 Nach weiteren vorteilhaften Ausgestaltungen der Erfindung ist die feste Phase ein für optische Wellenleiter geeigneter Werkstoff, insbesondere hochdisperses  $\text{SiO}_2$ -Pulver einer Korngröße im Bereich von 5 bis 500nm, vorzugsweise von 10 bis 200nm ohne oder mit für die Einstellung eines gewünschten Brechungsindex geeignete(r) Dotierung. Die Dotierung kann beispielsweise über Zugabe von  $\text{GeO}_2$ -Pulver erfolgen.

Nach vorteilhaften Weiterbildungen der Erfindung wird der pulverkeramische Werkstoff, z.B. für die Herstellung von  
20 optischen Wellenleitern, in Chargen abweichender chemischer Zusammensetzung nacheinander in die Hohlform eingebracht, insbesondere derart, daß sich Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung entsprechend einem gewünschten Brechungsindexprofil auf der Innenwandung der Hohlform  
25 abscheiden. Durch Zuführung unterschiedlich zusammengesetzter fester Phasen und Variation ihres Verhältnisses zueinander über die Zeit lassen sich nahezu beliebige Zusammensetzungen über die Wanddicke aufbauen. Für die Herstellung von optischen Wellenleitern ist die definierte  
30 Änderung des Brechungsindex über den Radius von großer Bedeutung.

Durch Einsetzen mehrerer Dosiervorrichtungen ist es möglich, unterschiedliche Feststoffpartikelströme in den  
35 Innenraum der Hohlform zu leiten, z.B. reines  $\text{SiO}_2$ -Pulver und mit  $\text{GeO}_2$  dotiertes  $\text{SiO}_2$ -Pulver, um so beliebige Brechungsindexprofile im abgeschiedenen Grünkörper aufzubauen.

Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens nach der Erfindung wird die Herstellung der festen Phase über einen chemischen Prozeß in der Gasphase unmittelbar vor ihrer Abscheidung auf der Innenwandung der Hohlform vorgenommen, derart, daß gasförmige Ausgangssubstanzen in oder  
5 unmittelbar vor der als Zentrifuge wirkenden Hohlform erhitzt und reaktiv umgesetzt werden, wobei die Gasphase als Dispergiermittel für die entstehende feste Phase wirkt. Hierbei werden als gasförmige Ausgangssubstanzen vorteil-  
10 hafterweise  $\text{SiH}_4$  und  $\text{O}_2$  eingesetzt; dem Fachmann sind für derartige Prozesse jedoch z.B. auch die Halogenide des Siliciums bekannt. Die während des Prozeßablaufes erst entstehenden Feststoffpartikel geraten direkt in das Beschleunigungsfeld der Zentrifuge und sedimentieren auf der  
15 Innenwandung der Hohlform. Ein Vorteil dieses "in situ"-Prozesses ist die genaue Dosierbarkeit der Feststoffpartikel und ihre nahezu ideale Dispersion in der Gasphase. Der Nachteil einer konvektiven Gasströmung kann hierdurch kompensiert werden.

20

Eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist gekennzeichnet durch eine als Zentrifuge antreibbare Hohlform, die durch zwei senkrecht zur Längsachse der Hohlform angeordnete Aperturblenden verschließ-  
25 bar ist, durch deren Öffnungen mindestens je ein Rohr als Dosiervorrichtungen entlang der Längsachse der Hohlform verschiebbar sind, derart, daß ein Teil des(der) Rohres (Rohre) außerhalb der Hohlform verbleibt und von dort mit in den Innenraum der Hohlform einzubringenden Stoffen  
30 beschickbar ist und der andere, im Innenraum befindliche Teil des(der) Rohres (Rohre) mit mindestens je einer Austrittsöffnung (Düse) versehen ist, durch die in den Rohren befindliche Stoffe zunächst in den Innenraum der Hohlform gelangen und durch Zentrifugalkräfte auf der Innenwandung  
35 der Hohlform abscheidbar sind, wobei nach vorteilhaften Weiterbildungen der Erfindung die Hohlform ein Rohr ist,

das stirnseitig mit den Aperturblenden verschließbar ist, der Zentrifugalantrieb der Hohlform mit Hilfe eines Motors, mit dessen Achse die Hohlform verbunden ist, erfolgt oder der Zentrifugalantrieb der Hohlform derart  
5 erfolgt, daß die Hohlform Rotor eines Elektro-Motors ist.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden im folgenden anhand der Zeichnung näher beschrieben und in ihrer Wirkungsweise erläutert.

10

Die Figur zeigt eine schematische Darstellung einer Zentrifugenanordnung mit einer Hohlform zur Herstellung von rohrförmigen Körpern nach der Erfindung.

15 In ein horizontal (oder auch vertikal) gelagertes Rohr als Hohlform 1, dessen Stirnflächen durch abnehmbare und in der Größe ihrer Öffnung 5 einstellbare Aperturblenden 3 teilweise verschlossen sind, wird zunächst eine flüssige Phase 17 eingebracht und durch Zentrifugieren gleichmäßig  
20 in Form eines Flüssigkeitsfilmes 13 auf der Innenwandung 11 des als Hohlform 1 eingesetzten Rohres verteilt. Anschließend wird über eine in axialer und radialer Richtung bewegliche Dosiervorrichtung in Form von mindestens einem Rohr 7 mit Austrittsöffnungen 9 pulverförmiges Ausgangsmaterial 15 dem Innenraum des als Hohlform 1 wirkenden Roh-  
25 res zugeführt. Durch Zentrifugalkräfte werden die Feststoffpartikel auf den Flüssigkeitsfilm 13 getrieben, wo eine Benetzung erfolgen kann und die feinen Teilchen mit Dispergiermittel überzogen und vor einer frühzeitigen Koagulation bewahrt werden. Im Flüssigkeitsfilm 13 driften  
30 die Feststoffpartikel nun getrennt voneinander in Richtung auf die Innenwandung 11 der Hohlform 1, wo sie mit großer Packungsdichte (50 bis 90% der theoretisch möglichen Packungsdichte) abgelagert werden.

35

Die Zwischenräume bleiben mit der flüssigen Phase, die ein z.B. Dispergiermittel und ein Bindemittel enthält, ausgefüllt. Um eine gleichmäßige Ablagerung der Feststoffpartikel längs der Rohrachse der Hohlform 1 zu erleichtern, 5 kann die Feststoffpartikeleingabe kontinuierlich in axialer Richtung verschoben vorgenommen werden. Um eine möglichst schnelle Abscheidung zu erreichen, kann die Zugabe der flüssigen Phase 17 ebenfalls kontinuierlich über eine getrennte Dosiervorrichtung in Form eines weiteren Rohres 10 7' über eine Düse 99 vorgenommen und gerade so bemessen werden, daß die abgeschiedene Feststoffpartikelschicht stets nur mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm bedeckt ist. Hierbei ergeben sich folgende Vorteile: Die Prozeßdauer kann gegenüber einer einmaligen Zugabe der benötigten 15 flüssigen Phase erheblich vermindert werden, da die Abscheidungszeit proportional zur Viskosität der Flüssigkeit und der Filmdicke ist. Eine Separation von Feststoffpartikeln unterschiedlicher Dichte und Abmessungen wird durch diese Maßnahme minimiert. Die innen zu beschichtende Hohlform 20 kann sowohl in horizontaler als auch vertikaler Position um ihre Längsachse gedreht werden.

Im folgenden werden unterschiedliche Ausführungsbeispiele zur Herstellung von SiO<sub>2</sub>-Rohren hoher Dichte, Homogenität 25 und Reinheit beschrieben.

#### Beispiel 1:

In ein rotierendes hochfestes Metallrohr, z.B. aus Stahl oder Aluminium, mit einer Gesamtlänge von 160 mm und einem 30 äußeren Durchmesser von 60 mm, dessen Endflächen mit abnehmbaren Aperturblenden in einer Dicke von 5 mm versehen sind, werden bei einer Rotationsfrequenz von zunächst 1000 U/min etwa 120 ml einer 15%-igen Polyvinylalkohollösung (Polymerisationsgrad 350) eingebracht. Nach erfolgter 35 Gleichverteilung der Flüssigkeit über die Innenwandung des Rohrs wird über eine in axialer Richtung bewegliche

Dosiertorrichtung 210 g feinverteiltes hochdisperses  $\text{SiO}_2$ -Pulver mit einer Dosierate von 1g/min ebenfalls gleichmäßig durch Hin- und Herfahren der Dosiertorrichtung mit einer Geschwindigkeit von 5 m/min bei gleichzeitiger

5 Erhöhung der Rotationsfrequenz des Rohres auf 30 000 U/min verteilt. Nach erfolgter Sedimentation der Feststoffpartikel unter einer Zentrifugalbeschleunigung, die in diesem Fall etwa 20 000 mal größer als die Erdbeschleunigung ist, wird der über der Abscheidung liegende überschüssige

10 Flüssigkeitsfilm abgesaugt und der abgeschiedene Grünkörper durch leichte Erwärmung des Substratrohres, etwa auf 50 bis 100°C, entformt. Um die Entformung zu erleichtern, empfiehlt sich eine dünnlagige Abscheidung eines Gleitfilmes zu Beginn des Prozesses auf der Innenwandung des

15 Rohres, z.B. aus Paraffin. Der auf diese Weise erhaltene Grünkörper zeichnet sich durch große geometrische Genauigkeit und eine nahezu ortsunabhängige Dichte aus. Letzteres und die Tatsache, daß nach Trocknung bei 120°C und Austreiben des Bindemittels durch langsames Aufheizen auf

20 500°C bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 150°C/h eine geringe offene Porenstruktur zur Verfügung steht, macht eine nachfolgende chlorierende Reinigung des Grünkörpers und die Sinterung zu Quarzglasrohren möglich. Verunreinigungen können z.B.  $\text{H}_2\text{O}$  oder störende Metallverbindungen

25 sein. Derartige Verunreinigungen wurden bei 800°C in einem bei Raumtemperatur mit  $\text{SOCl}_2$  gesättigten  $\text{O}_2$ -Strom einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 bis 2 l/min beseitigt. Die Verunreinigungen werden dabei chloriert und entweichen als flüchtige Phase. Die Dichtsinterung des geringfügig offenen

30 porigen Grünkörpers zu transparentem, blasenfreiem Glas erfolgte bei 1500°C mit einer Absenkgeschwindigkeit von 3mm/min unter einer Helium/Chlor (1 bis 3%)-Atmosphäre eines Druckes von  $10^5$  Pa und einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 l/min. Nach diesem Verfahren wurde ein hochreines,

35 transparentes Quarzglasrohr hoher Oberflächengüte erhalten.

Beispiel 2:

Eine beschleunigte Herstellung von Grünkörpern auf der Basis von  $\text{SiO}_2$ /Bindemittel kann auf die Weise erreicht werden, daß die flüssige Phase (vergleiche Beispiel 1) während der Feststoffpartikelzugabe ebenfalls kontinuierlich zugeführt wird, derart, daß nur ein dünner Flüssigkeitsfilm (1 mm, vorzugsweise 10 bis 100  $\mu\text{m}$ ) über den bereits abgeschiedenen Feststoffpartikeln steht. Durch diese Maßnahme ist es einerseits möglich, die Geschwindigkeit der Feststoffpartikelzugabe auf 5 g/min problemlos zu steigern und darüberhinaus eine Entmischung von Feststoffpartikelteilchen unterschiedlicher Größe während der kurzen Sedimentationszeit zu vermindern.

Beispiel 3:

Die Herstellung von Grünkörpern auf Basis von Feststoffpartikeln/Bindemittel mit Variation der Zusammensetzung über die Wanddicke kann wie folgt erfolgen: Zunächst wird flüssige Phase, wie in Beispiel 1 beschrieben, in die Hohlform eingebracht. Durch Zuführung unterschiedlich zusammengesetzter Ausgangspulver (Feststoffpartikel) und Variation ihres Verhältnisses zueinander über die Zeit lassen sich nahezu beliebige Zusammensetzungen über die Wanddicke aufbauen. Für die Herstellung von optischen Wellenleitern ist die definierte Änderung des Brechungsindex über den Radius von großer Bedeutung. Durch Einführung z.B. einer zweiten Dosiervorrichtung in Form eines zweiten Rohres, das sich ebenfalls in axialer Richtung verschieben läßt, kann z.B. 15 Gew. %  $\text{GeO}_2$  enthaltenes  $\text{SiO}_2$ -Pulver in das Innere der rotierenden Hohlform simultan mit reinem  $\text{SiO}_2$ -Pulver eingebracht werden. Zu Beginn des Prozesses wird zunächst nur reines  $\text{SiO}_2$ -Pulver in einer Dosierate von 1 g/min zugeführt. Während des Prozesses wird dann bei Konstanthaltung der Dosierate von 1 g/min die Dosierung des reinen  $\text{SiO}_2$ -Pulvers linear bis auf Null zurückgenommen bei gleichzeitiger und ent-

sprechend r Erhöhung der Dosiertrate des  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ -Pulver-Stromes. Nach den notwendigen Zwischenschritten des Ausheizens, Reinigens, Sinterns, Kollabierens und Faserziehens lassen sich auf diese Weise Gradienten-  
5 Index- Fasern mit Dämpfungen von weniger als 1 dB/km bei 1300 nm herstellen.

Beispiel 4:

Die Herstellung von rohrförmigen Körpern auf Feststoffpartikelbasis, bei dem das feinpulverige Ausgangsmaterial in  
10 eine hydrophobe Flüssigkeit zentrifugiert wird, kann auf folgende Weise vorgenommen werden:

Es wird gearbeitet wie unter den Beispielen 1 bis 3 beschrieben, mit dem Unterschied, daß anstelle von wässrigen  
15 gen Polyvinylalkohollösungen ein bei Raumtemperatur flüssiges Paraffin verwendet wird.

Nach Sedimentation des Grünkörpers kann die Entformung aus der Hohlform durch eine Erwärmung der Hohlform auf etwa  
20 100 bis 150°C vorgenommen werden.

Statt einer hydrophoben Flüssigkeit als Bindemittel lassen sich auch mit Vorteil thermoplastische oder duroplastische Kunststoffe als Dispergiermatrix und Bindemittel ein-  
25 setzen. Als interessant hat sich die Verwendung von solchen UV-härtenden Lacken herausgestellt, die bei Raumtemperatur dünnflüssig sind und erst durch Einwirkung von UV-Strahlung aushärten.

30 Beispiel 5:

Die Herstellung und Abscheidung von Feststoffpartikeln in einem einzigen Prozeßschritt mit anschließendem Zentrifugieren kann wie folgt vorgenommen werden:

Zunächst wird flüssige Phase, wie in Beispiel 1  
35 beschrieben, in die Hohlform eingebracht.

Als Ausgangsmaterialien für die Erzeugung der festen Phase dienen gasförmige Substanzen wie  $\text{SiH}_4$  und  $\text{O}_2$ , die über einen in axialer Richtung verschiebbaren Ringbrenner in den Innenraum der rotierenden Hohlform unter gleichzeitiger  
5 reaktiver Umsetzung eingebracht werden. Wegen der entstehenden und abzuführenden Gase werden die Reaktionen in Brennerdüsen durchgeführt, die zylindersymmetrisch auf einem Ring mit dem Radius  
 $r_0 < r < r_i$  ( $r_0$  = Achse der rotierenden zylindrischen Hohlform;  $r_i$  = Innenradius der zylindrischen Hohlform) liegen.  
10 Die Folge ist, daß die unmittelbar hinter den Brennerdüsen entstehenden Feststoffpartikel direkt in das Beschleunigungsfeld der Zentrifuge geraten und in Richtung auf die Innenwandung der Hohlform sedimentieren. Ein Vorteil dieses in situ-Prozesses ist die genaue Dosierbarkeit der Materialien und ihre nahezu ideale Dispersion in der Gasphase.  
15

Es wurde mit folgenden Prozeßparametern gearbeitet:  
20 Gasflüsse:  $\text{SiH}_4=165 \text{ cm}^3/\text{min}$ ;  $\text{O}_2=650 \text{ cm}^3/\text{min}$ ;  
diese Werte beziehen sich auf einen Druck von  
 $10,11 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ ;  
Umdrehungsgeschwindigkeit der Hohlform: 1500 U/min;  
Abscheidungsdauer: 6 Stunden;  
25 Abgeschiedene  $\text{SiO}_2$ -Feststoffpartikelmasse: 180 g.

Als Ausführungsbeispiele wurden Beispiele beschrieben, die sich auf die Herstellung von hochreinen oder dotierten Quarzglasrohren beziehen. Nach dem vorliegenden Verfahren  
30 und der vorliegenden Vorrichtung lassen sich jedoch auch Rohre aus beliebigen anderen Werkstoffen herstellen, z.B. aus Aluminiumoxid oder Eisen.

Hochreine und maßgenaue Quarzrohre, wie sie nach dem vorliegenden Verfahren herstellbar sind, können bei der Herstellung von optischen Wellenleitern, aber auch bei der Herstellung von Halogen- und Gasentladungslampen Anwendung  
35 finden.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von rohrförmigen Körpern, bei welchem ein Gemisch aus dem Werkstoff des auszubildenden Körpers in Pulverform (feste Phase) und einem Bindemittel in flüssiger Phase in eine Hohlform mit einer der
- 5 Geometrie des auszubildenden Körpers entsprechenden Geometrie eingebracht wird, derart, daß die Hohlform um ihre Längsachse gedreht wird, wobei sich das Pulver-Bindemittel-Gemisch an der Innenwandung der Hohlform ablagert und überschüssiges Bindemittel entfernt
- 10 wird, wonach der entstandene Grünkörper weiterbearbeitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß die feste Phase und die flüssige Phase getrennt voneinander in die Hohlform eingebracht werden.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel und die feste Phase nacheinander über Dosiervorrichtungen in die Hohlform eingebracht werden, wobei zunächst die flüssige Phase auf der Innenwandung der Hohlform abgeschieden wird.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel und die feste Phase nacheinander mehrfach wiederholt über die Dosiervorrichtungen in die Hohlform eingebracht werden.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel und die feste Phase gleichzeitig über getrennte Dosiervorrichtungen in die Hohlform eingebracht werden, wobei überschüssige flüssige Phase während des
- 30 Prozesses abgesaugt wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Dosiervorrichtungen und die Hohlform relativ zueinander bewegt werden während des Einbringens der  
5 festen Phase und der flüssigen Phase.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß auf die Innenwandung der Hohlform vor Anbringen von flüssiger Phase und fester Phase ein Gleitfilm zur  
10 besseren Entformbarkeit des Grünkörpers aufgebracht wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,  
daß als Gleitfilm hochmolekulare Kohlenwasserstoffe angebracht werden.  
15
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Bindemittel mehrphasig ist.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
20 daß als Bindemittel eine hydrophobe Flüssigkeit eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,  
daß als Bindemittel ein bei Raumtemperatur flüssiges  
25 Paraffin eingesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß die feste Phase ein pulverkeramischer Werkstoff ist.
- 30 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
daß der pulverkeramische Werkstoff ein für die Herstellung von optischen Wellenleitern geeigneter Werkstoff ist.
13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,  
35 daß der pulverkeramische Werkstoff  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist.

0153785

14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Werkstoff hochdisperses  $\text{SiO}_2$ -Pulver in  
Korngrößen im Bereich von 5 bis 500 nm, vorzugsweise von 10  
bis 200 nm, ohne oder mit für die Einstellung eines  
5 gewünschten Brechungsindex geeignete(r) Dotierung ist.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1  
bis 14, dadurch gekennzeichnet,  
daß die feste Phase über einen chemischen Prozeß in der  
10 Gasphase hergestellt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Herstellung der festen Phase über einen chemischen  
Prozeß in der Gasphase unmittelbar vor ihrer Abscheidung  
15 auf der Innenwandung der Hohlform vorgenommen wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet,  
daß als gasförmige Ausgangssubstanzen  $\text{SiH}_4$  und  $\text{O}_2$   
eingesetzt werden.  
20
18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Erhitzung der gasförmigen Ausgangssubstanzen über  
mindestens eine in axialer Richtung über der Hohlform  
verschiebbare Heizvorrichtung vorgenommen wird.  
25
19. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß die feste Phase ein pulvermetallurgischer Werkstoff  
ist.
- 30 20. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß die feste Phase in Chargen abweichender chemischer  
Zusammensetzung nacheinander in die Hohlform eingebracht  
wird.

0153785

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet,  
daß die feste Phase derart in die Hohlform eingebracht  
wird, daß sich Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung  
entsprechend einem gewünschten Brechungsindexprofil auf  
5 der Innenwandung der Hohlform abscheiden.
22. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet,  
daß als Dotierstoff  $\text{GeO}_2$  eingesetzt wird.
- 10 23. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß den  
Ansprüchen 1 bis 22, gekennzeichnet durch eine als  
Zentrifuge antreibbare Hohlform (1), die durch zwei  
senkrecht zur Längsachse der Hohlform angeordnete  
Aperturblenden (3) verschließbar ist, durch deren  
15 Öffnungen (5) mindestens je ein Rohr (7,7') als  
Dosiervorrichtung entlang der Längsachse der Hohlform  
verschiebbar sind, derart, daß ein Teil des (der) Rohres  
(Rohre) außerhalb der Hohlform verbleibt und von dort mit  
in den Innenraum der Hohlform einzubringenden Stoffen  
20 beschickbar ist und der andere, im Innenraum der Hohlform  
befindliche Teil des (der) Rohres (Rohre) mit mindestens  
je einer Austrittsöffnung (Düse) (9,99) versehen ist,  
durch die in den Rohren befindliche Stoffe zunächst in den  
Innenraum der Hohlform gelangen und durch  
25 Zentrifugalkräfte auf der Innenwandung (11) der Hohlform  
abscheidbar sind.
24. Vorrichtung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Rohre (7,7') um ihre Längsachse drehbar sind.
- 30 25. Vorrichtung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Hohlform (1) ein Rohr ist, das stirnseitig mit den  
Aperturblenden (3) verschließbar ist.

**0153785**

26. Vorrichtung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Zentrifugalantrieb der Hohlform (1) mit Hilfe  
eines Motors, mit dessen Achse die Hohlform verbunden ist,  
erfolgt.

5

27. Vorrichtung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Zentrifugalantrieb der Hohlform (1) derart  
erfolgt, daß die Hohlform Rotor eines Elektro-Motors ist.

10 28. Verwendung des nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen  
1 bis 22 hergestellten Grünkörpers als Vorform hoher  
Dichte und Homogenität für optische Wellenleiter.

15 29. Verwendung des nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen  
1 bis 22 hergestellten Grünkörpers als Vorform für Kolben  
für Halogen- oder Gasentladungslampen.

20

25

30

35

